PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-042411

(43)Date of publication of application: 15.02.2000

(51)Int.CI.

B01J 23/63

(21)Application number: 10-220866

B01D 53/94

(71)Applicant: TOYOTA MOTOR CORP

WAKABAYASHI KATSUHIKO

(22)Date of filing:

04.08.1998

(72)Inventor: TAKESHIMA SHINICHI

TANAKA TOSHIAKI

WAKABAYASHI KATSUHIKO

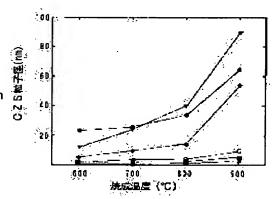
KISHIDA MASAHIRO

(54) CATALYST CAPABLE OF ABSORBING OXYGEN AND ITS PRODUCTION (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a catalyst capable of stably retaining the catalytic capacity in an excellent state by preventing agglomeration of an active

particle capable of absorbing oxygen and to provide a method for producing the catalyst.

SOLUTION: This catalyst is capable of absorbing oxygen and is produced by dispersedly depositing a particle capable of absorbing oxygen on a support, and has 10 nm or smaller particle diameter of the particle after heated at 900° C. In the case of production of the catalyst, a process of producing a slurry by mixing a support particle with a liquid in which the particle capable of absorbing oxygen in dispersed is included as an intermediate process. Further, as another method, a process of adding a liquid in which the particle capable of absorbing oxygen is dispersed to a solution of alkoxides of metals as the supports and hydrolyzing the alkoxide of the metals as the supports is included as a process of synthesizing the support.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection

Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3722990

[Date of registration]

22.09.2005

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-42411 (P2000-42411A)

(43)公開日 平成12年2月15日(2000.2.15)

(51) Int.Cl.7

酸別記号

FΙ

テーマコート*(参考)

B01J 23/63 B01D 53/94

B 0 1 J 23/56

301A 4D048

B01D 53/36

104A 4G069

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 7 頁)

(21)出顧番号

特願平10-220866

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町 1番地

(22)出顧日

平成10年8月4日(1998.8.4)

(71)出顧人 594057668

若林 勝彦

福岡県福岡市東区香椎台2-3-9

(72)発明者 竹島 伸一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動

車株式会社内

(74)代理人 100083998

弁理士 渡辺 丈夫

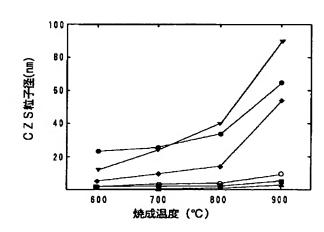
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素吸蔵能のある触媒およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 酸素吸蔵能のある活性粒子の凝集を防止して、触媒性能を良好な状態に安定的に維持することのできる触媒およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 酸素吸蔵能のある粒子を担体上に分散させて担持させた酸素吸蔵能のある触媒であって、900 ℃に加熱した後の前記粒子の粒径が10nm以下であることを特徴とする酸素吸蔵能のある触媒。これを製造する場合、その中間の工程として、酸素吸蔵能のある前記粒子を分散させた液に、前記担体の粉末を混合してスラリー化する工程を含む。また、他の方法として、酸素吸蔵能のある前記粒子を分散させた液を、担体金属のアルコキシド溶液に加えて該担体金属アルコキシドを加水分解することにより前記担体を合成する工程を含む。



- ▼ 含浸法
- 粉末混合
- ◆ アルエキシド共加水分解
- o 実施例1
- 実施例2
- ▲ 実施例3

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素吸蔵能のある粒子を担体上に分散さ せて担持させた酸素吸蔵能のある触媒において、

900℃に加熱した後の前記粒子の粒径が10mm以下 であることを特徴とする酸素吸蔵能のある触媒。

【請求項2】 酸素吸蔵能のある粒子を担体上に分散さ せて付着させた後に焼成する触媒の製造方法において、 酸素吸蔵能のある前記粒子を分散させた液に、前記担体 の粉末を混合してスラリー化することにより前記粒子を 担体上に付着させる工程を含むことを特徴とする酸素吸 10 蔵能のある触媒の製造方法。

【請求項3】 酸素吸蔵能のある粒子を担体上に分散さ せて付着させた後に焼成する触媒の製造方法において、 酸素吸蔵能のある前記粒子を分散させた液を、担体金属 のアルコキシド溶液に加えて該担体金属アルコキシドを 加水分解して前記担体を合成することにより前記粒子を 担体に付着させる工程を含むことを特徴とする酸素吸蔵 能のある触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】との発明は、酸素吸蔵能のあ る微粒子を担持させてある触媒およびその触媒を製造す る方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】この種の触媒が、内燃機関の排ガスの浄 化ための触媒や炭化水素の改質用の触媒などに使用され ている。例えばガソリンエンジンの排ガスを浄化する場 合、排ガス中の一酸化炭素や炭化水素と水とを反応させ て二酸化炭素および水とする水性ガス反応を部分的に生 じさせている。また炭化水素を主体とする改質燃料を、 水を加えて水素と炭酸ガスとに改質する場合、一酸化炭 素ガスが僅かに生じる。こうして生成した改質ガスを燃 料電池などにおけるように白金を触媒として反応させる と、触媒が被毒するので、一酸化炭素ガスを酸化させて 除去している。これらの反応を生じさせための触媒とし て酸素吸蔵能のある粒子を担持させた触媒が使用されて いる。

【0003】一般に、触媒の性能は、粒子の表面積が広 いほど向上するから、活性粒子を担体上に広く分散させ て固定化する構造とされている。上述した酸素吸蔵能の 40 ある触媒の場合には、例えばセリウムやニッケルなどの 酸化物を、アルミナの表面に分散させて担持させた構成 とされている。

【0004】活性粒子の表面積を大きくするためにその 粒径を小さくすれば、活性粒子の表面エネルギが増大す る。また活性粒子を固定するために焼成し、さらに触媒 による酸化などの反応が生じる場合に反応に伴って熱が 発生することがあり、そして活性温度が数百度℃程度に 髙い場合がある。そのため、触媒性能を髙くするために 活性成分を微粒子化することに伴い、それらの微粒子が 50 に維持することのできる触媒およびその触媒を製造する

次第に凝集(シンタリング)し、活性粒子の大径化およ

び表面積の減少、さらには触媒性能の低下が生じること がある。

【0005】従来、活性成分の微粒子化と長期安定化を 図るための各種の構造や製造方法が検討されており、そ の例が特開平8-131830号公報や特開平7-24 6343号公報などの記載されている。前者の特開平8 -131830号公報に記載された触媒は、白金および これを担持したアルミナの全体をセリア(CeO2)で 被覆した排ガス浄化触媒である。そしてこの公報に記載 された触媒では、セリアの酸素吸蔵作用により、白金の 酸化およびそれに伴う白金の気相移動を防止し、その結 果、白金のシンタリングを防止する、とされている。ま た後者の特開平7-246343号公報には、触媒活性 を有する超微粒子の分散液中に、水の存在下で金属アル コキシドを徐々に溶かして金属アルコキシドの加水分解 を生じさせ、これによりコロイド状の金属酸化物を生成 させる触媒の製造方法が記載されている。そしてその例 として、4nm(ナノメータ)の白金粒子あるいはロジ 20 ウム粒子を担持した20~40nm程度のシリカゲル粒 子を得る例が示されている。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】上記の特開平8-13 1830号に記載された触媒は、触媒活性のある白金粒 子の酸化およびその移動を阻止することにより、白金粒 子の凝集を防止するものであるが、酸素吸蔵能のあるセ リアについては特に考慮していず、そのために、セリア の量が多いのも関わらず、酸素吸蔵性能が低かったり、 また酸素吸蔵能が時間の経過とともに低下する可能性が 高い。少なくともセリアの微粒子化やその状態の維持の ための手段が特開平8-131830号公報には開示さ れていない。

【0007】また一方、特開平7-246343号公報 に記載された触媒の製造方法では、触媒活性のある超微 粒子を生成した後に、担体を生成することになるが、そ の超微粒子の分散液中に担体原料の金属アルコキシドを 溶かすために、粒径の揃った金属酸化物粒子を得ること が難しい。またその金属酸化物粒子の表面に、触媒活性 のある超微粒子を吸着させた構造になるから、触媒粒子 の移動、特に粒子移動を阻止もしくは抑制する機能を付 与することが困難である。したがってこの方法によって 得られる触媒においても、触媒粒子のシンタリングを飛 躍的に抑制することは困難であって、得られた触媒を数 百℃の高温に晒しておくことによって活性粒子の粒径が 次第に増大し、触媒性能が低下する可能性が高く、未だ 改善するべき余地があった。

【0008】との発明は、上記の事情を背景にしてなさ れたものであり、酸素吸蔵能のある活性微粒子を高温状 態であっても安定的に担持し、酸素吸蔵能を良好な状態

3

方法を提供することを目的とするものである。 【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】上記の目的を達成するために、請求項1の発明は、酸素吸蔵能のある粒子を担体上に分散させて担持させた酸素吸蔵能のある触媒であって、900℃に加熱した後の前記粒子の粒径が10nm以下であることを特徴とするものである。

【0010】したがって請求項1の触媒では、酸素吸蔵能のある粒子の利用効率が高くなる。そのため、前記粒 10子の量を少なくしても触媒性能が低下しないので、触媒の製造コストを低廉化することができる。

【0011】また、請求項2の発明は、酸素吸蔵能のある粒子を担体上に分散させて付着させた後に焼成する触媒の製造方法であって、酸素吸蔵能のある前記粒子を分散させた液に、前記担体の粉末を混合してスラリー化することにより前記粒子を担体上に付着させる工程を含むことを特徴とする方法である。

【0012】したがって請求項2の発明によれば、酸素吸蔵能のある粒子が液中で分散させられることにより微20粒子化される。そしてその分散液に担体粉末を混合することにより、液中に分散している微粒子が担体に分散した状態で吸着される。このようにして生成したスラリーを焼成すれば、前記微粒子が担体上に固定される。その結果得られた触媒では、前記粒子の凝集が抑制され、粒径の増大が殆ど生じないことにより、酸素吸蔵能を良好な状態に維持することができる。また、酸素吸蔵能のある粒子は、液中に分散した状態で生成されるので、担体粉末に吸着させ、かつ焼成する際に、その粒子と担体とが反応して合成物を生じることが無く、そのためこの点30でも前記粒子の有効利用を図ることができ、同時に触媒の表面積を広くすることができる。

【0013】さらに請求項3の発明は、酸素吸蔵能のある粒子を担体上に分散させて付着させた後に焼成する触媒の製造方法であって、酸素吸蔵能のある前記粒子を分散させた液を、担体金属のアルコキシド溶液に加えて該担体金属アルコキシドを加水分解して前記担体を合成することにより前記粒子を担体上に付着させる工程を含むことを特徴とする方法である。

【0014】請求項3の発明によれば、酸素吸蔵能のある微粒子が液中で安定に分散させられてい。その分散液を、担体金属のアルコキシドに加えて担体金属アルコキシドの加水分解を生じさせるから、分散している微粒子の周囲に担体が生成されることになる。したがって加水分解によって生じた担体を焼成すると、微粒子が分散状態で担体上に担持され、かつ固定され、しかも微粒子が担体に一部埋め込まれた状態になるので、その移動が阻止された状態となる。そのため、高温状態においても、前記微粒子の凝集が殆ど生じず、酸素吸蔵能を良好な状態に維持できる。言い換えれば、酸素吸蔵能のある粒子50

の量が少なくても、酸素吸蔵能力が高くなるので、触媒の製造コストの低廉化を図ることができる。さらに、請求項2の発明と同様に、酸素吸蔵能のある粒子は、液中に分散した比較では成されるので、担体粉末に吸養さ

に分散した状態で生成されるので、担体粉末に吸着させ、かつ焼成する際に、その粒子と担体とが反応して合成物を生じることが無く、そのためこの点でも前記粒子の有効利用を図ることができ、同時に触媒の表面積を広くすることができる。

[0015]

【発明の実施の形態】つぎにこの発明を更に具体的に説明する。この発明で対象とする触媒は、酸素吸蔵能のある触媒であり、例えば内燃機関から生じる排ガスを水性ガス反応によって浄化するための触媒や水性ガス反応によって一酸化炭素を酸化させる燃料改質器もしくは燃料電池での触媒として使用できる。

【0016】したがってこの発明による触媒は、酸素吸 蔵能を有する粒子を担体上に付着させて固定したもので ある。その担体としては、アルミナ(A12〇3)が最 も一般的であるが、これに限られず、例えばジルコニア (ZrO₂) やマグネシア (MgO)、シリカ (Si 〇2) などを採用することができる。また、酸素吸蔵 能を有する粒子は、セリアや酸化ニッケル、セリアジル コニア固溶体 (CZS) などである。 これらの活性成分 粒子の粒径は、担体に担持させた状態で900℃に加熱 した後において、10nm (ナノメータ)以下である。 ことで、この発明における10nm以下の粒径とは、測 定された最大粒径が10nm以下であってもよく、ある いは平均粒径が10nm以下であってもよい。この粒径 は、加熱によって増大した粒径であり、したがって担体 に活性成分粒子を付着させた状態での粒径も10 n m以 下であり、この発明の触媒は、加熱によって活性成分粒 子が凝集して大径化しない触媒である。すなわちこのよ うな高温においても活性成分粒子が微粒子状態を維持す るので、酸素吸蔵性能が低下しない。

【0017】この発明の触媒を製造する場合、活性成分 を微粒子としておく必要がある。そのために、活性成分 の水酸化物を、マイクロエマルジョンを形成しているミ セルの内部で沈殿として生じさせ、その分散状態を維持 しておく。そのための界面活性剤を例示すれば、ポリオ キシエチレン(5)-p-ノニルフェニルエーテル(NP-5)やボ リオキシエチレン(23)ドデシルエーテル、ポリオキシエ チレン(10)-p-オクチルフェニルエーテルなどである。 活性成分の原材料としては、硝酸Ce (III)や硝酸ジル コニル、硝酸Niなどである。活性成分の分散した溶液 を得るために、これらの活性成分の原材料とアルカリと をマイクロエマルジョン中で反応させる。その場合に使 用することのできるアルカリ溶液は、反応後に固体分が 残らないことからアンモニア水溶液が好適であるが、こ の発明ではこれに限らない。こうして得られた活性成分 微粒子は、マイクロエマルジョンで保護されていて放置

した状態であっても相互に凝集することはない。

【0018】分散液中の活性成分粒子を担体に付着させ る方法は種々可能であって、その第1の例は、担体粉末 を分散液中に撹拌・混合させてスラリーを生成する方法 である。担体粉末として例えばアルミナ粉末を上記のマ イクロエマルジョン液に撹拌・混合させると、マイクロ エマルジョンの形で保護されている活性成分粒子がアル ミナ粉末に吸着され、その外面に分散した状態で保持さ れる。この工程を含む点にこの発明の特徴がある。

【0019】第2の例は、担体を加水分解によって生成 10 し、その生成した担体に活性成分粒子を付着・保持させ る方法である。これは、例えば担体金属アルコキシドを 加水分解して金属酸化物粒子とし、これに活性成分粒子 を保持させることによりおこなわれる。より具体的に は、活性成分粒子をマイクロエマルジョンで保護した分 散液を、担体原料となる金属アルコキシド溶液中に滴下 し、その金属アルコキシドを加水分解して金属酸化物粒 子を生成し、同時にその金属酸化物粒子に活性成分粒子 を保持させる。この工程を含む点にこの発明の特徴があ る。

【0020】そして最終的に触媒とするには、酸素の存 在下で上記のスラリー、あるいは活性成分粒子を保持し た金属酸化物粒子を焼成する。その焼成温度は、特に限 定するものではないが、一例として担体をアルミナと し、かつ活性粒子をCZSとした場合には、700℃程 度が適当である。その結果、界面活性剤および水分が除 去され、同時に水酸化物として存在していた活性成分が 酸化されて酸化物となる。その場合、活性成分は、マイ クロエマルジョン液中で既に水酸化物とされているの で、焼成の際に担体と反応することが殆どなく、触媒の 30 表面積が広くなり、また活性成分および担体金属が触媒 として有効に機能する。

【0021】なお、内燃機関の排ガス浄化触媒として使 用するなど、その使用目的に応じて他の触媒活性粒子を 担持する。その触媒活性粒子の例を挙げれば、白金やロ ジウムなどが排ガス浄化触媒の活性粒子として担持させ られる。

【0022】つぎにこの発明の実施例を示す。

【実施例1】マイクロエマルジョンは内部水相型の水-非イオン系界面活性剤-油系を使用した。界面活性剤 は、ポリオキシエチレン(5)-p-ノニルフェニルエーテル (NP-5)を用い、シクロヘキサンで 0.5 mo1/L溶液とし て使用した。硝酸Ce(III)と硝酸ジルコニルとをCe とZrとのモル比で1:1として混合した液と、硝酸に 対して2.5~3.0倍の量のアンモニア水希釈液とを マイクロエマルジョン中で反応させたCZS微粒子分散 マイクロエマルジョン液を調製した。この分散液は数日 間保存してもCZS粒子の粒径に殆ど変化がないことを 確認しており、マイクロエマルジョンで保護されたCZ S粒子の凝集は起こらない。

【0023】 これにアルミナ粉末 (γ-A12Os:市 販品)を撹拌して導入すると、マイクロエマルジョンで 保護されたCZS粒子が速やかにアルミナ上に吸着さ れ、更に安定化された。これは、アルミナに広く分布す る弱酸点に高分散に吸着されたことによるものである。 こうして得られたスラリーを空気気流中で700℃で焼 成した後、貴金属(Pt、Rh)を含浸法により担持し た。各成分の担持量は、モノリスで、Ptは1.5g/ L、Rhは0.3g/L, CZSはCeとして0.12 5mmol/Lとした。

[0024]

【実施例2】マイクロエマルジョンは内部水相型の水-非イオン系界面活性剤-油系を使用した。界面活性剤 は、ポリオキシエチレン(5)-p-ノニルフェニルエーテル (NP-5)を用い、シクロヘキサンで0.5mo1/L溶液とし て使用した。硝酸Ce(III)と硝酸ジルコニルとをCe と2rとのモル比で1:1として混合した液と、硝酸に 対して2.5~3.0倍の量のアンモニア水希釈液とを マイクロエマルジョン中で所定時間反応させたCZS微 20 粒子分散マイクロエマルジョン液を調製した。これを、 アルミニウムトリイソプロポキシド/シクロヘキサン溶 液に滴下し、アルミニウムアルコキシドを加水分解し た。その後、遠心分離・洗浄をおとない、空気気流中で 700℃で焼成した。次に、貴金属(Pt、Rh)を含 浸法により担持した。各成分の担持量は、モノリスで、 Ptは1.5g/L、Rhは0.3g/L、CZSはC eとして0. 125 mmo7/Lとした。

[0025]

【実施例3】マイクロエマルジョンは内部水相型の水-非イオン系界面活性剤ー油系を使用した。界面活性剤 は、ポリオキシエチレン(5)-p-ノニルフェニルエーテル (NP-5)を用い、シクロヘキサンで 0.5 mol/L溶液とし て使用した。

【0026】ジニトロジアンミンPt酸溶液と硝酸Rh 溶液とヒドラジン水溶液とをマイクロエマルジョン中で 所定時間反応させたPtRh微粒子分散マイクロエマル ジョン液を調製した。これと並行して、硝酸Ce(III) と硝酸ジルコニルとをCeとZrとのモル比で1:1と して混合した液とアンモニア水希釈液とをマイクロエマ 40 ルジョン中で所定時間反応させたCZS微粒子分散マイ クロエマルジョン液を調製した。

【0027】これらのPtRh微粒子分散マイクロエマ ルジョン液と、CZS微粒子分散マイクロエマルジョン 液とを、アルミニウムトリイソプロポキシド/シクロへ キサン溶液に滴下し、アルミナを加水分解した。その 後、遠心分離・洗浄をおこない、空気気流中で700℃ で焼成した。各成分の担持量は、モノリスで、Ptは 1. 5g/L、Rhは0. 3g/L、CZSはCeとし て0. 125mmo7/Lとした。

50 【0028】上記の各実施例で得られた触媒について、

CZS粒子の粒径に対する焼成温度の影響を測定した。 また、比較のために、従来の含浸法によりCZS粒子を 担持させた触媒、800℃で予め焼成したCZS粒子を 混合した触媒、アルコキシドでCZSとアルミナとを同 時に加水分解した触媒について同様の測定をおこなっ た。結果を図1に示す。

【0029】この発明の実施例による各触媒では、活性 成分粒子であるCZS粒子の径は、900℃まで加熱し ても殆ど変化がなく、10nm以下の粒径を維持した。 すなわち凝集による粒径の増大が効果的に抑制されてい 10 た。また、Ceとアルミナとの反応によるCeアルミネ ートは検出されなかった。

【0030】とれに対して比較例である含浸法による触 媒では、焼成前ではCZS粒子の粒径がx線での測定を おこなうことができない程度に微小であったが、600 ℃に加熱した時点で既に粒径の増大が認められ、焼成温 度の上昇に従って急激に粒径が増大し、900℃ではほ ぼ90mm程度に増大した。また、多量のCeアルミネ ートが検出された。

を同時に加水分解した触媒では、800℃まではCZS の粒径が20 n m以下を保っており、また温度の上昇に 対する粒径の増大が僅かであった。すなわちこの程度の米 * 焼成温度では、凝集が特には進行していないことが認め られた。しかしながら900℃まで昇温すると、CZS の粒径が急激に増大し、60nm程度になり、凝集にな る粒径の増大が顕著であった。また、多量のCeアルミ ネートが検出された。

【0032】さらに、CZS粒子を混合した触媒では、 CZS粒子が予め800℃で焼成されているために、8 00℃程度までは粒径の増大が殆ど生じなかったが、9 00℃に昇温すると、CZS粒子の粒径が急激に増大 し、CZS粒子の凝集が生じていることが認められた。 なお、この触媒ではCeアルミネートは検出されなかっ tc.

【0033】つぎに上記の実施例3で得られた触媒と上 記の3つの従来方法による触媒とについて、担持させた Ceの利用効率を測定した。この利用効率は、O2 蔵量(OSC)として求めた。より具体的には、常圧固 定床流通式パルス反応器を用い、各温度で前処理とし て、空気で酸化、35%H2 で還元、純Heでパージ をおこなった後に、純He気流中で酸素パルスをおこな 【0031】また、アルコキシドでCZSとアルミナと 20 い、その反応量からOSCを求めた。結果を表1に示 す。

【表1】

焼成温度	実施例3	含浸法	アルコキシド共加水分解	粉末混合
600℃	35.6	30.5	21.2	20.7
900℃	33.7	2.5	11.5	12.8

(%)

【0034】表1に示す結果から知られるように、この 30 発明による触媒では、焼成温度が高くなっても酸素吸蔵 量はわずか低下するのみであり、担持した活性成分であ るセリアが有効に機能していることが認められた。これ に対して従来の含浸法による触媒では、酸素吸蔵量が焼 成温度の上昇によって極端に低下した。これは、活性成 分であるセリアの凝集による表面積の減少および担体で あるアルミナと反応してCeアルミネートを生成したし まったことに起因するものと考えられる。アルコキシド 同時加水分解による従来の触媒も同様に、活性成分の凝 集およびアルミナとの反応によって、焼成温度が高くな 40 ることによって酸素吸蔵量が半減した。さらに粉末を混 合することにより製造した従来の触媒では、Ceアルミ ネートを生成しないが、凝集による粒径の増大によって 酸素吸蔵量が大きく低下した。

【0035】以上のCZSの粒径の測定結果および酸素 吸蔵量の測定結果によれば、この発明による触媒は、高 温での安定性が優れており、活性成分粒子の凝集(シン タリング)を防止して酸素吸蔵能を良好な状態に維持す ることができる。したがって担持させる活性成分の量を 少なくすることができるので、酸素吸蔵能のある触媒の 50

コストの低廉化を図ることができる。

【0036】ところで酸素吸蔵能のある活性粒子を貴金 属触媒に添加することにより水性ガスシフト反応を促進 させることができる。例えば、炭化水素を原料とした燃 料改質器で生じる一酸化炭素と水とを反応させて水素ガ スを得る際に、その反応を促進させることができる。そ とで、この発明による触媒の水性ガスシフト反応に対す る性能を測定した。

【0037】この発明の例としては前述した実施例2で 得られた触媒を使用し、また比較のために含浸法により 得られた従来の触媒を使用した。これは以下の理由によ る。水性ガスシフト反応は、貴金属の担持量や粒径に大 きく影響されるから、セリウムやジルコニアなどの酸素 吸蔵能のある活性成分の寄与の度合いを判定する場合、 担持させてある貴金属の担持量や粒径を統一しておく必 要がある。そのため、この発明の例としては、酸素吸蔵 能のある活性成分を担体に付着させた後に貴金属を担持 させた実施例2の触媒を採用し、同様の理由で比較例と して含浸法によるものを用いた。

【0038】なお、反応条件は空間速度SV=1000 Oh⁻¹、一酸化炭素の量は100ppm とした。触媒の 組成は、アルミナ1 mol に対してC Z S を 0.25 mol *2 に示す。 、貴金属して P t を 2 g とした。そして焼成温度ごと 【表2】 に、COの90%転化温度(℃)を測定した。結果を表*

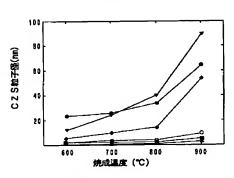
	焼成温度 (℃)	CO90%転化温度 (℃)
比較例	600	2 2 0
	900	289
本発明例	600	185
	900	195

この測定結果から知られるように、この発明による触媒では、COの90%を酸化させて二酸化炭素に転化するのに要する温度は、焼成温度900℃の高温であっても、200℃未満であり、触媒性能が優れていることが認められた。これに対して従来の触媒では、焼成温度が600℃で既にCO90%転化温度が200℃を超えており、焼成温度が900℃ではCO90%転化温度が300℃近くまで高温になった。これは、従来の触媒では、1次粒子が折り重なってμmオーダーの粉末を形成※

※ し、反応に関与する実質的な表面積が小さく、しかも900℃で焼成した場合には、折り重なったCZSの1次粒子同士が焼結してCZSの表面積が更に低下したためと考えられる。このようにこの発明の触媒は水性ガスシフト反応にも優れた触媒機能を示すことが認められた。【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明による触媒および比較例について、 CZSの粒径に対する焼成温度の影響を測定した結果を 示す図である。

【図1】



- ▼ 含浸法
- 粉末混合
- 74.34》,"共加水分解
- o 実施例1
- 実施例2
- ▲ 実施例3

フロントページの続き

(72)発明者 田中 俊明

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動

車株式会社内

(72)発明者 若林 勝彦

福岡県福岡市東区香椎台2-3-9

(72)発明者 岸田 昌浩

福岡県福岡市東区筥松2-19-12-403

Fターム(参考) 4D048 AA13 AA18 AB01 AB10 BA03X BAO8X BA19X BA30X BA33X BA41X BA42X BB01 BB17 CA01 CA03 CC51 DA01 DA02 DA03 DA06 DA08 DA11 DA20 EA04

4G069 AA01 AA03 AA08 AA09 AA12 BA01B BA05B BB02B BB04B BB06B BC16C BC43B BC71B BC75B BE06C CA03 CA06 CA07 CA14 CA15 CG26 CC32 DA06 EA01Y EB19 EC30 ED10 FA01 FA02 FB05 FB06 FB14 FB15 FB30 FB31 FC02 FC07

THIS PAGE BLANK (USPTO)